

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-313732

(P2000-313732A)

Conv. No. 6,376,637 B1

(43)公開日 平成12年11月14日 (2000.11.14)

21

(51)Int.Cl.⁷

C 08 G 18/28
18/32

識別記号

F I

テーマコード* (参考)

C 08 G 18/28
18/32

A

審査請求 未請求 請求項の数11 O.L 外国語出願 (全 21 頁)

(21)出願番号 特願2000-64160(P2000-64160)
(22)出願日 平成12年2月2日 (2000.2.2)
(31)優先権主張番号 19904444.9
(32)優先日 平成11年2月4日 (1999.2.4)
(33)優先権主張国 ドイツ (DE)

(71)出願人 590001212
ビーエースエフ アクチエンゲゼルシャ
フト
ドイツ連邦共和国 ルートヴィッヒスハー
フェン カールーポッシュストラーゼ
38
(72)発明者 ベルント、ブルフマン
ドイツ、67251、フラインスハイム、バー
ンホーフシュトラーゼ、58
(74)代理人 100061712
弁理士 田代 義治 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 樹枝状に高度に枝分れしたポリウレタン

(57)【要約】

【課題】 簡単に入手しうる原料を使用することにより実施することができ、殊に保護基の配合なしに実施することができる樹枝状に高度に枝分れしたポリウレタンを製造するための簡単な方法の開発。

【解決手段】 ジイソシアネートおよび/またはポリイソシアネートをイソシアネートに対して反応性である少なくとも2個の基を含有する化合物と反応させることによって樹枝状または高度に枝分れしたポリウレタンを製造する方法の場合に、少なくとも1つの反応物質が他の反応物質と比較して異なる反応性を有する官能基を含有し、反応条件を、一定の反応性基だけが各反応工程で互いに反応する程度に選択する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ジイソシアネートおよび/またはポリイソシアネートをイソシアネートに対して反応性のある少なくとも2個の基を含有する化合物と反応させることによって樹枝状または高度に枝分れしたポリウレタンを製造する方法において、少なくとも1つの反応物質が他の反応物質と比較して異なる反応性を有する官能基を含有し、反応条件を、特定の反応性基だけが各反応工程で互いに反応するように選択することを特徴とする、樹枝状または高度に枝分れしたポリウレタンの製造法。

【請求項2】 望ましい分子量が達成されるかまたはステアリン酸のためにさらなる付加反応がもはや不可能となるまで、イソシアネート基に対して反応性のある少なくとも2個の基を含有する分子を添加するか、或いは少なくとも2個のイソシアネート基を含有するかまたはイソシアネート基に対して反応性のある少なくとも2個の基を含有する多官能価分子の各官能基上で異なる反応性の少なくとも2個のイソシアネート基を含有する分子を添加し、次に遊離反応性基に対して反応性がありかつ生じる分子の遊離反応性基上で異なる反応性を有する少なくとも2個の基を有する分子を添加することを特徴とする、請求項1記載の樹枝状ポリウレタンの製造法。

【請求項3】 少なくとも2個のイソシアネート基を有するイソシアネートが、トリレン2, 4-ジイソシアネート、トリレン2, 6-ジイソシアネート、ジフェニルメタン2, 4-ジイソシアネート、トリイソシアナトトルエン、フェニレン1, 3-ジイソシアネート、フェニレン1, 4-ジイソシアネート、ナフタレン1, 5-ジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、ビフェニルジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、2-ブチル-2-エチルペントメチレンジイソシアネート、2-イソシアナトプロピルシクロヘキシルイソシアネート、4-メチルシクロヘキシル1, 3-ジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン2, 4'-ジイソシアネートおよびその混合物から選択することを特徴とする、請求項1記載の樹枝状または高度に枝分れしたポリウレタンの製造法。

【請求項4】 イソシアネート基に対して反応性のある少なくとも2個の基を有する化合物は、分子中に少なくとも1個の1級ヒドロキシル基および少なくとも1個の2級ヒドロキシル基または少なくとも1個のヒドロキシル基および少なくとも1個のメルカプト基または少なくとも1個のヒドロキシル基および少なくとも1個のアミノ基を有する化合物であることを特徴とする、請求項1記載の樹枝状または高度に枝分れしたポリウレタンの製造法。

【請求項5】 イソシアネート1モルを、イソシアネート基に対して反応性がありかつ異なる反応性を有する少なくとも2個の基を含有する化合物1モルと反応させ、遊離イソシアネート基および分子間でイソシアネート基

に対して反応性がある遊離基の双方を含有する得られた化合物を反応させ、高度に枝分れしたポリウレタンを形成させることを特徴とする、請求項1記載の高度に枝分れしたポリウレタンの製造法。

【請求項6】 ジイソシアネート1モルをイソシアネートに対して反応性がある四官能性化合物1モルと反応させ、遊離イソシアネート基および分子間でイソシアネート基に対して反応性がある遊離基の双方を有する得られた化合物を反応させ、高度に枝分れしたポリウレタンを形成させることを特徴とする、請求項1記載の高度に枝分れしたポリウレタンの製造法。

【請求項7】 ジイソシアネート2モルをイソシアネートに対して反応性がありかつ異なる反応性を有する三官能性化合物1モルと反応させ、遊離イソシアネート基および分子間でイソシアネート基に対して反応性である遊離基の双方を含有する得られた化合物を反応させ、高度に枝分れしたポリウレタンを形成させることを特徴とする、請求項1記載の高度に枝分れしたポリウレタンの製造法。

【請求項8】 請求項1から4までのいずれか1項の記載と同様にして製造することができる樹枝状ポリウレタン。

【請求項9】 請求項1から7までのいずれか1項の記載と同様にして製造することができる高度に枝分れしたポリウレタン。

【請求項10】 重付加重合体または重縮合重合体を製造するための成分としての請求項1から9までのいずれか1項に記載の樹枝状または高度に枝分れしたポリウレタンの使用。

【請求項11】 相溶化剤、流動化助剤、チキソトローフ剤、核剤として、或いは触媒担体または活性化合物のためのキャリヤーとしての請求項1から9までのいずれか1項に記載の樹枝状または高度に枝分れしたポリウレタンの使用。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、樹枝状に高度に枝分れしたポリウレタン、その製造法および該化合物の使用に関する。

【0002】

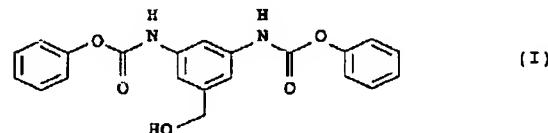
【従来の技術】デンドリマー (Dendrimers)、樹枝状で星形に飛び散った形の重合体および過剰に枝分れした重合体は、枝分れした構造および高い官能価を有する高分子量構造と呼ばれている。前記構造は、数多くの種類の高分子量化合物、例えばポリアミン、ポリアミド、ポリエーテル、ポリエステル、ポリフェニレンおよびポリシロキサンについて種々の変形で記載されている。この分野の理解しやすい概観は、例えばE. Malmstroem and A. Hult, J.M.S.-Rev. Macromol. Chem. Phys., 1997, C 37(3), 555-579およびDendritic Molecules, R. Newkom

e, C.N. MoorefieldおよびF. Voegtle, Verlag Chemie, Weinheim 1996に記載されている。

【0003】樹枝状に高度に枝分れしたポリウレタンは、現在刊行物においては殆んど重要視されていない。このような化合物の製造は、例えばR. SpindlerおよびJ.M.J. Frechet, Macromolecules 1992, 4809 - 4813に記載されている。この刊行物に記載された方法においては、高度に枝分れしたポリウレタンは、式(I)

【0004】

【化1】



の単量体の分子間重付加反応によって製造されている。

【0005】フェノールによりキャップされた3, 5-ジイソシアナトベンジルアルコールと見なすことができる前記単量体は、3, 5-ジニトロベンジルアルコールから4工程の反応で種々の保護基技術を用いて製造されている。加熱時にフェノールは、除去され、別の1つの単量体の上での単量体(I)の重付加が開始される。この方法の欠点は、単量体(I)が商業的に入手不可能であり、したがって記載された高度に枝分れしたポリウレタンの製造は、極めて高価であり、フェノールの必要とされる除去は、毒物学的問題および職業的な健康上の問題に関連するということにある。

【0006】A. KumarおよびS. Ramakrishnan, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1993, 1453には、单一容器合成法による高度に枝分れしたポリウレタンの製造が記載されている。この場合には、ジヒドロキシベンゾイルアジドが最初に発生され、これは、分子間で熱の作用下に窒素を除去しながら重合する。この方法に記載された単量体も商業的に入手不可能であり、フェニルウレタンは、熱的に不安定であり、生成物の可能性のある使用を制限する。更に、アジドは、製造および取扱いが困難である。

【0007】R. SpindlerおよびJ.M.J. Frechet, J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1993, 913には、構造的に均等なポリウレタンの合成が記載されており、この場合デンドライト状物(dendrite)の枝分れは、ジイソシアナトベンジルクロリドおよび保護された3, 5-ジヒドロキシベンジルアルコールから形成され、中心としての多価アルコールにカップリングされる。この場合も記載された単量体は、商業的に入手不可能であり、したがってデンドリマーの製造は、高価である。

【0008】R.T. TaylorおよびU. Puapaiboon, Tetrahedron Lett. 39(1998)8005には、クルチウス反応を介するデンドリマーの合成が記載されている。この場合、樹枝状ウレタンの枝分れは、まず保護基技術を使用するこ

とによりアルコールおよびジフェニルホスホリルアジドでの処理によって芳香族フェノールジカルボン酸から発生され、次にこの枝分れは、ベンゼントリカルボン酸から誘導されるトリウレタンに収束してカップリングされる。この方法の欠点は、上記の記載と同様である。

【0009】WO 97/02304には、樹枝状に高度に枝分れしたポリウレタンを製造する方法が記載されており、この場合には、ポリウレタン化学において常用的な化合物が出発物質として使用される。イソシアネート成分は、例えばジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、トリレンジイソシアネート(TDI)、p-フェニレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)またはイソホロジイソシアネート(IPDI)である。ポリオール成分としては、例えばグリセロール、トリメチロールプロパン(TMP)またはペンタエリトリトールが使用される。デンドリマーを製造するために、1個のNCO基および2個の保護されたOH基を有する単量体が第1の反応工程で製造される。OHまたはNH含有の開始剤分子上への前記単量体の付加およびOH基に対する保護の除去により、ポリウレタンポリオールが生じ、これは、末広がりの(外殻状の)形成によって樹枝状構造に成長する。また、この反応計画の変法によれば、収束的方法、即ちデンドライト状物の枝分れの発生およびその後の中心へのカップリングによってデンドリマーを製造することができる。高度に枝分れしたポリウレタンは、記載された単量体から分子間反応を用いて製造されてもよい。この方法の重要な欠点は、保護基化学を使用することにある。保護基の導入および除去は、この方法を煩わしいものにし、高価なものにする。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、簡単に入手しうる原料を使用することにより実施することができ、かつ殊に保護基の配合なしに実施することができる樹枝状に高度に枝分れしたポリウレタンを製造するための簡単な方法を開発することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】この目的は、重合体の選択的な形成を制御するために、ジイソシアネートまたはポリイソシアネートのイソシアネート基の反応性またはイソシアネートに対して反応性のある化合物中の官能基の反応性の差を利用することによって達成されることが見い出された。

【0012】従って、本発明は、少なくとも1つの反応物質が他の反応物質と比較して異なる反応性を有する官能基を含有し、反応条件を、特定の反応性基だけが各反応工程で互いに反応する程度に選択することを特徴とする、ジイソシアネートおよび/またはポリイソシアネートをイソシアネートに対して反応性である少なくとも2個の基を含有する化合物と反応させることによって樹枝

状または高度に枝分れしたポリウレタンを製造する方法を提供する。

【0013】通常、単量体のそのつど最も反応性の基は、互いに反応するか、或いは単量体の最も反応性の基は、デンドリマーの末端基と反応する。

【0014】また、本発明は、前記方法によって製造された樹枝状に高度に枝分れしたポリウレタンを提供する。

【0015】本発明の目的のためには、樹枝状ポリウレタンは、ウレタン基を含有し、構造的および分子的に均等であり、かつ中心分子から発する枝分れした分子鎖を有する高分子である。また、本発明の目的のためには、枝分れした分子鎖それ自体は、樹枝状ポリウレタンとも呼ばれる。

【0016】本発明の目的のためには、高度に枝分れしたポリウレタンは、ウレタン基を含有しかつ構造的にも分子的にも不均等である未架橋の高分子である。一面で、このポリウレタンは、デンドリマーと同様に中心分子から発して形成されてもよいが、しかし、分枝鎖の鎖長は、不均等である。他面、このポリウレタンは、官能性の側基をもって線状に形成されてもよい、さもないとこれらの両極端の組合せの場合には、分子の線状部分および枝分れした部分を有することになる。

【0017】異なる反応性のNCO基を有する好ましいジイソシアネートおよび/またはポリイソシアネートは、例えば芳香族イソシアネート、例えばトリレン2, 4-ジイソシアネート(2, 4-TDI)、ジフェニルメタン2, 4-ジイソシアネート(2, 4'-MDI)、トリイソシアナトトルエンであるか、或いは脂肪族イソシアネート、例えばイソホロンジイソシアネート(IPDI)、2-ブチル-2-エチルペンタメチレンジイソシアネート、2-イソシアナトプロピルシクロヘキシリイソシアネート、ジクロヘキシルメタン2, 4'-ジイソシアネートおよび4-メチルシクロヘキサン1, 3-ジイソシアネート(H-TDI)である。

【0018】また、好ましくは、NCO基が最初に同じ反応性を有するが、しかし、NCO基上へのアルコールまたはアミンの第1の付加により、第2のNCO基の反応性の減少を誘発させることができるイソシアネートが記載される。例は、NCO基が電子系を介してカップリングされているイソシアネート、例えば1, 3-フェニレンジイソシアネートおよび1, 4-フェニレンジイソシアネート、ナフタレン1, 5-ジイソシアネート、ビフェニルジイソシアネート、トリジンジイソシアネートおよびトリレン2, 6-ジイソシアネートである。

【0019】勿論、上記のイソシアネートの混合物を使用することもできる。

【0020】イソシアネートと反応性である少なくとも2個の基を有する化合物として、好ましくは、官能基がNCO基に対して異なる反応性を有する二官能価化合

物、三官能価化合物または四官能価化合物を使用することが記載される。好ましい化合物は、分子中に少なくとも1個の1級ヒドロキシル基および少なくとも1個の2級ヒドロキシル基、少なくとも1個のヒドロキシル基および少なくとも1個のメルカプト基を有し、特に好ましいのは、少なくとも1個のヒドロキシル基および少なくとも1個のアミノ基を有する化合物、殊にアミノアルコール、アミノジオールおよびアミノトリオールである。それというのも、イソシアネートとの反応におけるアミノ基の反応性は、ヒドロキシル基の反応性よりも著しく高い。

【0021】イソシアネートに対して反応性である少なくとも2個の基を有する化合物の例は、プロピレングリコール、グリセロール、メルカプトエタノール、エタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、ジエタノールアミン、エタノールプロパノールアミン、ジプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、2-アミノプロパン-1, 3-ジオール、2-アミノ-2-メチルプロパン-1, 3-ジオールおよびトリス(ヒドロキシメチル)アミノメタンである。

【0022】更に、記載された化合物の混合物が使用されてもよい。

【0023】樹枝状ポリウレタンの製造において正確に定義された構造を得るために、そのつど少なくとも重合体の各遊離官能基を反応させる程度の量の単量体を添加することが必要である。反応の開始時に、反応物質は、開始剤分子または開始剤中心と呼ばれる多官能価分子で充填されるのが通常であり、その各官能基上には、この官能基に対して反応性である1個の分子が添加される。これに続いて、必要な場合には、未反応の単量体は除去され、中間体は精製される。その後に、多官能価単量体は、中間体の各遊離官能基上に添加され、引続き必要な場合には、過剰の単量体は除去され、望ましい分子量が達成されるか、或いはさらなる単量体の添加がステアリンのためにもはや不可能となるまで精製される。個々の中間体は、世代(generations)とも呼ばれ、この場合開始剤分子上への単量体の添加によって形成された中間体は、零世代と呼ばれ、次の中間体は、第1世代と呼ばれ、以下同様に続く。使用された単量体の官能基の異なる反応性は、そのつど最も反応性の官能基がデンドライト状物質の末端基と反応し、単量体のより少ない反応性の官能基が樹枝状ポリウレタンの次の世代の官能性末端基を形成させることを保証する。

【0024】本発明の1つの好ましい実施態様において、樹枝状ポリウレタンの製造は、ジイソシアネート1モルをアミノジオール2モルと反応させることによって実施され、樹枝状ポリウレタンの零世代を形成させる。反応における温度は、できるだけ低くあるべきであり、好ましくは-10°C~30°Cの範囲内にあるべきである。ウレタン形成反応は、実際にこの温度範囲内で完全

に抑制され、イソシアネートのNCO基は、専らアミノジオールのアミノ基と反応する。次の反応工程において、添加されたアミノジオールの遊離ヒドロキシル基は、高められた温度、好ましくは30~80°Cの範囲内で、添加されたイソシアネートのさらに反応性のNCO基と選択的に反応する。第1世代の生じる樹枝状ポリウレタンは、添加されたイソシアネートのより少ない反応性のNCO基を官能性末端基として有する。更に、この基は、樹枝状ポリウレタンの零世代の製造と同様に、低い温度でアミノジオールと反応し、さらに次世代に続く。反応は、塊状で実施されてもよいし、溶剤中で実施されてもよいし、ウレタン形成触媒の存在下に実施されてもよい。必要な場合には、反応工程の間に過剰の单量体の除去および/または精製工程が実施されてもよい。

【0025】こうして各世代において、官能価が2倍となる樹枝状ポリウレタンを製造することができる。

【0026】三官能性のイソシアネートおよびそれよりも高い官能性のイソシアネートならびにイソシアネートに対して反応性である四官能性またはそれ以上の官能性の基を有する化合物は、同様の方法で反応されてもよい。

【0027】高度に枝分れしたポリウレタンを製造するために、好ましい方法は、最初にジイソシアネート1モルをイソシアネート基に対して反応性でありかつ異なる反応性を有する少なくとも2個の基を含有する化合物、好ましくは上記したようなアミノジオール1モルと反応させ、遊離イソシアネート基およびイソシアネートに対して反応性の遊離基、好ましくはヒドロキシル基の双方を含有する生じる化合物を形成させることにある。触媒の加熱および/または添加により、前記分子は、分子間で反応することができるように、高度に枝分れしたポリウレタンを生じる。反応は、必要な場合には、一官能性化合物の添加または2つの反応物質の中の1つの反応物質のさらなる添加によって終結させることができる。しかし、反応は、開始剤分子が完全に反応するまで連続されてもよく、極めて高分子量の構造を生じる。

【0028】本発明の方法のもう1つの好ましい実施態様において、高度に枝分れしたポリウレタンの製造は、まずジイソシアネート1モルをジアルカノールアミン2モルと反応させ、次にこの反応生成物、即ち均等の反応性を有する四官能価化合物とは異なる反応性のNCO基を有するジイソシアネート1モルを添加することによって実施されてもよい。この反応は、同様に高度に枝分れしたポリウレタンを生じる。

【0029】必要な場合には、樹枝状または高度に枝分れしたポリウレタンの官能基は、変性されてもよいし、不活性にされてもよい。従って、NCO末端基を有する重合体は、例えばアクリレート基、例えばヒドロキシエチルアクリレートまたはヒドロキシエチルメタクリレートを含有する脂肪族アルコール、脂肪族アミンまたはモ

ノアルコールと完全または部分的に反応されてもよい。ヒドロキシル末端基を有する重合体は、例えばモノカルボン酸、例えば脂肪酸、またはモノイソシアネートとの反応によって不活性にされてもよくおよび/またはアクリル酸を用いて官能化されてもよい。酸化アルキレン、例えば酸化エチレン、酸化プロピレンおよび/または酸化ブチレンの添加により、連鎖は延長させができる。

【0030】また、NCO基上またはNCO基に対して反応性である基上へのイオン性化合物の添加によって、水溶性の樹枝状または高度に枝分れした構造を得ることもできる。この反応は、そのつど溶剤の不在下で実施されることができるが、しかし、好ましくは、溶液中で実施される。適当な溶剤は、反応温度で液状でありかつ单量体および最終生成物に対して不活性である全ての化合物である。

【0031】本発明の樹枝状に高度に枝分れしたポリウレタンは、例えばポリウレタン系のための架橋剤または他の重付加重合体または重締合重合体のための構成ブロックとして使用される。更に、相溶化剤、流動学的助剤、チキソトローフ剤、核剤として、或いは活性化合物のための触媒担体またはキャリヤーとして使用することができる。

【0032】本発明の方法により、簡単に入手しうるポリウレタン原料から、簡単な方法で、殊に保護基の煩わしい導入なしに、樹枝状に高度に枝分れしたポリウレタンは製造することができる。

【0033】本発明の方法を次の実施例によって詳説する。

【0034】

【実施例】実施例1 一 樹枝状ポリウレタンの製造

1 a) NCO官能開始剤分子の製造
2, 4-TDI 1モルを無水トルエン500m1中に溶解した。20°Cの温度で、無水テトラヒドロフラン(THF)50m1中に溶解されたヘキサンジオール0.33モルを1時間に亘って滴加した。添加が完結した後、反応混合物をさらに1時間反応させた。形成された固体を吸引沪過し、トルエンで洗浄し、かつ減圧下で乾燥させた。反応生成物は、2のNCO官能価を有し、かつ次のパラメーター：

収率：80%

融点：134°C

NCO含量：18.0質量%

分子量：466.5g/mol

を有していた。

【0035】1 b) 樹枝状ポリウレタンの第1世代の製造(ヒドロキシル官能性)

ジエタノールアミン0.2モルおよび無水THF200m1を反応容器中に入れた。20°Cで、無水THF400m1中に溶解された実施例1 a)からの開始剤分子

0.1モルを1時間に亘って滴加した。添加が完結した後、混合物をさらに3時間攪拌し、次に一晩中放置した。形成された白色の固体を吸引沪過し、THFで洗浄し、かつ減圧下で80°Cで乾燥させた。反応生成物は、4のヒドロキシル官能価を有し、かつ次のパラメーター：

収率：70%

融点：155°C

分子量：678.8 g/mol

を有していた。

【0036】1c) 樹枝状ポリウレタンの第1世代の製造（NCO官能性）

2,4-TDI 0.4モルおよびN-メチルピロリドン（NMP）100m1を反応容器中に入れ、20°Cで、THF 500m1中に溶解された実施例1b)からの生成物0.1モルを30分間に亘り添加した。反応混合物を澄明な溶液が得られるまで攪拌し、次にTHFをロータリーエバボレータで除去した。NMP含有残留物をジエチルエーテル100m1中に取り、擦り、形成された固体を再びジエチルエーテル100m1で洗浄した。その後に、この固体を減圧下で80°Cで乾燥させた。反応生成物は、4のNCO官能価を有し、かつ次のパラメーター：

収率：95%

軟化点：57°C

NCO含量：12.2質量%

分子量：1373.4 g/mol

を有していた。

【0037】1d) 樹枝状ポリウレタンの第2世代の製造（ヒドロキシル官能性）

ジエタノールアミン0.4モルおよび無水THF 300m1を反応容器中に入れ、20°Cで、THF 600m1中に溶解された実施例1c)からの生成物0.1モルを1時間に亘って滴加した。反応生成物が直ちに沈殿した。反応混合物をさらに1時間攪拌し、上澄みのTHFをデカントした。残留する生成物を熱いTHF 500m1と一緒に沸騰させ、上澄み溶液を廃棄した。生じる生成物を精製なしに後処理した。形成された生成物の分子量は、1794 g/molであり、かつ8のOH官能基を有していた。収率は、95%であった。

【0038】1e) 樹枝状ポリウレタンの第2世代の製造（NCO官能性）

THF 150m1中に溶解された2,4-TDI 0.8モルを反応容器中に入れ、20°Cで、NMP 50m1中に溶解された実施例1d)からの生成物0.5モルを1時間に亘り滴加した。混合物を20°Cで3時間さらに反応させ、THFを減圧下にロータリーエバボレータで取り出した。NMP含有残留物をジエチルエーテル200m1と混合し、擦り、上澄み溶液をデカントした。その後に、この方法を熱いトルエン200m1を用いて繰

り返し、固体を吸引沪過し、かつ減圧下に80°Cで乾燥させた。反応生成物は、8のNCO官能価を有し、かつ次のパラメーター：

収率：78%

軟化点：75°C

NCO含量：10.5質量%

分子量：3187.3 g/mol

を有していた。

【0039】実施例2 - 高度に枝分れしたポリウレタンの製造（ヒドロキシル官能性）

IPDI 1モルを無水THF 300m1中に溶解し、10°Cに冷却した。その後に、この温度で、THF 100m1中に溶解されたジエタノールアミン1モルを30分間に亘り添加した。添加が完結した後、反応混合物を10°Cで30分間攪拌し、次に65°Cに加熱し、ジブチル錫ジラウレート100 ppmを添加した。混合物を65°Cで、約90分後に、形成された重合体によって惹起された混濁が可視的になるまで攪拌した。次に、反応をTHF中に溶解されたジエタノールアミン0.1モルの添加によって停止させた。溶剤の除去後、生じる高度に枝分れしたポリウレタンは、次のパラメーター：

ヒドロキシル価：KOH 250 mg/g

GPC分析（PMMA較正）

分子量Mw：258000

分子量Mn：5600

を有していた。

【0040】実施例3 - 高度に枝分れしたポリウレタンの製造（ヒドロキシル官能性）

ジエタノールアミン1モルを無水THF 300m1中に溶解し、かつ10°Cに冷却した。その後に、この温度で、THF 100m1中に溶解されたIPDI 1モルを30分間に亘り添加した。添加の開始直後に、溶液は混濁し、懸濁液を形成させた。添加が完結した後、反応混合物を10°Cで30分間攪拌し、次に65°Cに加熱し、ジブチル錫ジラウレート100 ppmを添加した。その後に、溶液は澄明になった。溶液を65°Cで、約90分後に、形成された重合体によって惹起された混濁が可視的になるまで攪拌した。反応をTHF中に溶解されたジエタノールアミン0.1モルの添加によって停止させた。溶剤の除去後、形成された高度に枝分れしたポリウレタンは、次のパラメーター：

ヒドロキシル価：KOH 280 mg/g

GPC分析（PMMA較正）

分子量Mw：147000

分子量Mn：5300

を有していた。

【0041】実施例4 - 高度に枝分れしたポリウレタンの製造（ヒドロキシル官能性）

2,4-TDI 1モルを無水THF 300m1中に溶解し、かつ0°Cに冷却した。その後に、この温度で、T

H F 1 0 0 m l 中に溶解されたエタノールプロパノールアミン 1 モルを 3 0 分間に亘り添加した。添加が完結した後、反応混合物を 2 3 ℃ に昇温させ、この温度で 3 0 分間攪拌した。次に、反応を T H F 中に溶解されたエタノールプロパノールアミン 0 . 1 モルの添加によって停止させた。溶剤の除去後、形成された高度に枝分れしたポリウレタンは、次のパラメーター：

ヒドロキシル価：K O H 2 9 0 m g / g

G P C 分析 (P M M A 較正)

分子量 M w : 8 6 0 0

分子量 M n : 3 6 0 0

を有していた。

【 0 0 4 2 】 実施例 5 — 高度に枝分れしたポリウレタンの製造 (N C O 官能性)

グリセロール 1 モルを無水 D M F 3 0 0 m l 中に溶解し、この溶液を - 1 0 ℃ に冷却した。その後に、この温度で、 D M F 3 0 0 m l 中に溶解された 2 , 4 - T D I

2 モルを 3 0 分間に亘り添加した。添加が完結した後、反応混合物を 2 3 ℃ に昇温させ、この温度で 6 0 分間攪拌した。次に、反応を D M F 中に溶解された 2 , 4 - T D I 0 . 1 モルの添加によって停止させた。溶剤の除去後、形成された高度に枝分れしたポリウレタンは、次のパラメーター：

N C O 含量：1 3 . 4 質量%

G P C 分析 (P M M A 較正)

分子量 M w : 7 3 0 0

分子量 M n : 2 6 0 0

を有していた。

フロントページの続き

(72) 発明者 ウルリケ、エーワ
ドイツ、67245、ラムブスハイム、アルテ
メルツェライ、20
(72) 発明者 フランク、ヴィンゲルター
ドイツ、67063、ルートヴィッヒスハーフ
ェン、ロレスシュトラーセ、13

(72) 発明者 コンラート、シュティーフェンヘーファー
ドイツ、67280、エーベルツハイム、アイ
ゼンベルガー、シュトラーセ、5
(72) 発明者 ウルリヒ、トロイリング
ドイツ、64625、ベンスハイム、メリボク
スシュトラーセ、24

【外国語明細書】

1 Title of Invention

Dendritic and highly branched polyurethanes

2 Claims

1. A process for preparing dendritic or highly branched polyurethanes by reacting diisocyanates and/or polyisocyanates with compounds containing at least two groups which are reactive toward isocyanates, wherein at least one of the reactants contains functional groups having a different reactivity compared to the other reactant and the reaction conditions are selected so that only certain reactive groups react with one another in each reaction step.
2. A process for preparing dendritic polyurethanes as claimed in claim 1, which comprises adding a molecule containing at least two groups which are reactive toward isocyanate groups or containing at least two isocyanate groups of differing reactivity onto each of the functional groups of a polyfunctional molecule containing at least two isocyanate groups or containing at least two groups which are reactive toward isocyanate groups, then adding a molecule containing at least two groups which are reactive toward the free reactive groups and have differing reactivity onto the free reactive groups of the resulting molecule, and so forth until the desired molar mass has been reached or a further addition reaction is no longer possible for stearic reasons.
3. A process for preparing dendritic or highly branched polyurethanes as claimed in claim 1, wherein the isocyanates having at least two isocyanate groups are selected from the group consisting of tolylene 2,4-diisocyanate, tolylene 2,6-diisocyanate, diphenylmethane 2,4-diisocyanate, triisocyanatotoluene, phenylene 1,3- and 1,4-diisocyanate, naphthylene 1,5-diisocyanate, tolidine diisocyanate, biphenyl diisocyanate, isophorone diisocyanate, 2-butyl-2-ethylpentamethylene diisocyanate, 2-isocyanatopropylcyclohexyl isocyanate, 4-methylcyclohexyl 1,3-diisocyanate, dicyclohexylmethane 2,4'-diisocyanate and mixtures thereof.

4. A process for preparing dendritic or highly branched polyurethanes as claimed in claim 1, wherein the compounds having at least two groups which are reactive toward isocyanate groups are compounds having at least one primary and at least one secondary hydroxyl group or at least one hydroxyl group and at least one mercapto group or at least one hydroxyl group and at least one amino group in the molecule.
5. A process for preparing highly branched polyurethanes as claimed in claim 1, which comprises reacting one mole of an isocyanate with one mole of a compound containing at least two groups which are reactive toward isocyanate groups and have differing reactivity and reacting the resulting compound which contains both free isocyanate groups and free groups which are reactive toward isocyanate groups intermolecularly to form a highly branched polyurethane.
6. A process for preparing highly branched polyurethanes as claimed in claim 1, which comprises reacting one mole of a diisocyanate with one mole of a tetrafunctional compound which is reactive toward isocyanates and reacting the resulting compound which contains both free isocyanate groups and free groups which are reactive toward isocyanate groups intermolecularly to form a highly branched polyurethane.
7. A process for preparing highly branched polyurethanes as claimed in claim 1, which comprises reacting two mole of a diisocyanate with one mole of a trifunctional compound containing groups which are reactive toward isocyanate groups and have differing reactivity and reacting the resulting compound which contains both free isocyanate groups and free groups which are reactive toward isocyanate groups intermolecularly to form a highly branched polyurethane.
8. A dendritic polyurethane which can be prepared as claimed in any of claims 1 to 4.
9. A highly branched polyurethane can be prepared as claimed in any of claims 1 to 7.
10. The use of dendritic or highly branched polyurethanes as claimed in any of claims 1 - 9 as a component for preparing polyaddition or polycondensation polymers.

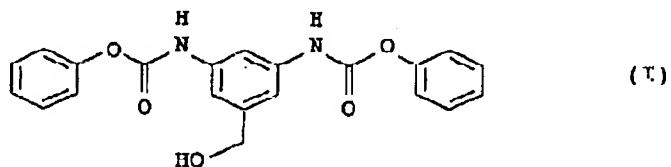
11. The use of dendritic or highly branched polyurethanes as claimed in any of claims 1 to 9 as phase compatibilizers, rheological auxiliaries, thixotropes, nucleating agents or as catalyst supports or carriers for active compounds.

3 Detailed Description of Invention

The present invention relates to dendritic and highly branched polyurethanes, to a process for preparing them and to their use.

Dendrimers, arboroles, starburst polymers and hyperbranched polymers are terms for polymeric structures which have a branched structure and a high functionality. These structures have been described in different variants for many classes of polymeric compounds, for example for polyamines, polyamides, polyethers, polyesters, polyphenylenes and polysiloxanes. A comprehensive review of this field is given, for example, in E. Malmström and A. Hult, *J.M.S.-Rev. Macromol. Chem. Phys.*, 1997, C 37(3), 555-579 and in *Dendritic Molecules*, R. Newkome, C.N. Moorefield and F. Vögtle, Verlag Chemie, Weinheim 1996.

Dendritic and highly branched polyurethanes are accorded only little importance in the literature at present. The preparation of such compounds is described, for example, in R. Spindler and J. M. J. Fréchet, *Macromolecules* 1992, 4809 - 4813. In the process described there, highly branched polyurethanes are prepared by an intermolecular polyaddition reaction of monomers of the formula (I)



This monomer, which may be regarded as phenol-capped 3,5-diisocyanatobenzyl alcohol, is prepared from 3,5-dinitrobenzyl alcohol in a four-stage reaction by means of various protective group techniques. On heating, phenol is eliminated and the polyaddition of the monomers (I) onto one another commences. Disadvantages of this process are that the monomer (I) is not commercially available and the preparation of the highly branched polyurethanes described is thus very expensive and that the required elimination of phenol is associated with toxicological and occupational hygiene problems.

A. Kumar and S. Ramakrishnan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1993, 1453, describe the preparation of highly branched polyurethanes by a single-vessel synthesis. Here, a dihydroxybenzoyl azide is first generated and this polymerizes intermolecularly under the action of heat with elimination of nitrogen. The monomer

described in this process is also not commercially available and the phenyl urethanes are thermally unstable, which restricts the possible use of the products. In addition, azides are difficult to prepare and to handle.

R. Spindler and J. M. J. Fréchet, J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1993, 913, describe a synthesis of structurally uniform polyurethanes in which dendrite branches are built up from a diisocyanatobenzyl chloride and a protected 3,5-dihydroxybenzyl alcohol and are coupled to a polyfunctional alcohol as center. Here too, the monomers described are not commercially available and the preparation of the dendrimers is thus expensive.

R. T. Taylor and U. Puapaiboon, Tetrahedron Lett. 39(1998)8005, describe a dendrimer synthesis via a Curtius reaction. Here, dendritic urethane branches are first generated from aromatic phenoldicarboxylic acids by treatment with alcohol and diphenylphosphoryl azide using protective group techniques and these are then coupled convergently to a triurethane derived from benzenetricarboxylic acid. The disadvantages of this process are the same as those mentioned above.

WO 97/02304 describes a process for preparing dendritic and highly branched polyurethanes in which compounds customary in polyurethane chemistry are used as starting materials. Isocyanate components used are, for example, diphenylmethane diisocyanate (MDI), tolylene diisocyanate (TDI), p-phenylene diisocyanate, hexamethylene diisocyanate (HDI) or isophorone diisocyanate (IPDI). As polyol component, use is made, for example, of glycerol, trimethylolpropane (TMP) or pentaerythritol. To prepare the dendrimers, monomers which have one NCO group and two protected OH groups are produced in a first reaction step. Addition of these monomers onto an OH or NH containing initiator molecule and removal of the protection on the OH groups gives polyurethane polyols which grow into dendritic structures by divergent (shell-like) buildup. Modification of this reaction scheme also enables the dendrimers to be prepared by the convergent method, i.e. generation of the dendrite branches and subsequent coupling to a center. Highly branched polyurethanes can also be prepared from the monomers mentioned by means of an intermolecular reaction. The important disadvantage of this process is the use of protective group chemistry. The introduction and removal of the protective groups makes this process cumbersome and expensive.

It is an object of the invention to develop a simple process for preparing dendritic and highly branched polyurethanes which can be carried out using readily available raw materials and which, in particular, can be carried out without the incorporation of protective groups.

We have found that this object is achieved by exploiting the differences in the reactivity of the isocyanate groups of diisocyanates or polyisocyanates or of the functional groups in the compounds which are reactive toward isocyanates in order to control a selective buildup of the polymers.

The present invention accordingly provides a process for preparing dendritic or highly branched polyurethanes by reacting diisocyanates and/or polyisocyanates with compounds containing at least two groups which are reactive toward isocyanates, wherein at least one of the reactants contains functional groups having a different reactivity compared to the other reactant and the reaction conditions are selected so that only certain reactive groups react with one another in each reaction step.

Usually, the in each case most reactive groups of the monomers react with one another or the most reactive groups of the monomers react with the end groups of the dendrimers.

The invention also provides the dendritic and highly branched polyurethanes prepared by this process.

For the purposes of the present invention, dendritic polyurethanes are macromolecules which contain urethane groups, are structurally and molecularly uniform and have branched molecular chains going out from a central molecule. For the purposes of the present invention, the branched molecular chains themselves are also included under the term dendritic polyurethanes.

For the purposes of the present invention, highly branched polyurethanes are uncrosslinked macromolecules which contain urethane groups and are both structurally and molecularly nonuniform. They can, on the one hand, be built up going out from a central molecule in a manner similar to dendrimers, but with a nonuniform chain length of the branches. On the other hand, they can also be built up linearly with functional side groups or else, as a combination of these two extremes, have linear and branched parts of the molecule.

Preferred diisocyanates and/or polyisocyanates having NCO groups of differing reactivity are, for example, aromatic isocyanates such as tolylene 2,4-diisocyanate (2,4-TDI), diphenylmethane 2,4'-diisocyanate (2,4'-MDI), triisocyanatotoluene, or aliphatic isocyanates such as isophorone diisocyanate (IPDI), 2-butyl-2-ethylpentamethylene diisocyanate, 2-isocyanatopropylcyclohexyl isocyanate, dicyclohexylmethane 2,4'-diisocyanate and 4-methylcyclohexane 1,3-diisocyanate (H-TDI).

Preference is also given to isocyanates whose NCO groups initially have the same reactivity but in which a first addition of an alcohol or amine onto an NCO group enables a decrease in the reactivity of the second NCO group to be induced. Examples are isocyanates whose NCO groups are coupled via an electronic system, e.g. 1,3- and 1,4-phenylene diisocyanate, naphthylene 1,5-diisocyanate, biphenyl diisocyanate, tolidine diisocyanate and tolylene 2,6-diisocyanate.

It is naturally also possible to use mixtures of the abovementioned isocyanates.

As compounds having at least two groups which are reactive with isocyanates, preference is given to using bifunctional, trifunctional or tetrafunctional compounds whose functional groups have differing reactivities toward NCO groups. Preferred compounds have at least one primary and at least one secondary hydroxyl group, at least one hydroxyl group and at least one mercapto group, particularly preferably those having at least one hydroxyl group and at least one amino group in the molecule, in particular aminoalcohols, amino diols and amino triols, since the reactivity of the amino group in the reaction with isocyanate is significantly higher than that of the hydroxyl group.

Examples of said compounds having at least two groups which are reactive toward isocyanates are propylene glycol, glycerol, mercaptoethanol, ethanamine, N-methylethanamine, diethanamine, ethanolpropanolamine, dipropanolamine, diisopropanolamine, 2-aminopropane-1,3-diol, 2-amino-2-methylpropane-1,3-diol and tris(hydroxymethyl)aminomethane.

Furthermore, mixtures of the compounds mentioned can also be used.

To obtain precisely defined structures in the preparation of the dendritic polyurethanes, it is necessary in each case to add at least that amount of monomers which allows each free functional group of the polymer to react. At the beginning of the reaction, it is usual for the reactor to be charged with a polyfunctional molecule, referred to as the initiator molecule or initiator center, onto each of whose functional groups a molecule which is reactive toward this functional group is added. This is followed, if necessary, by removal of the unreacted monomers and purification of the intermediate. Subsequently, a polyfunctional monomer is again added onto each free functional group of the intermediate, followed, if necessary, by removal of the excess monomers and purification, and so forth until the desired molecular weight has been reached or addition of further monomers is no longer possible for stearic reasons. The individual intermediates are also referred to as generations, where the intermediate formed by addition of monomers onto the initiator molecule is referred to as the zeroth generation, the next intermediate is referred to as the first generation, and so forth. The differing reactivity of the functional groups of the monomers used ensures that the most reactive functional groups in each case react with the end groups of the dendrite chains and the less reactive functional groups of the monomers form the functional end groups of the next generation of the dendritic polyurethanes.

In a preferred embodiment of the invention, the preparation of the dendritic polyurethanes is carried out by reacting 1 mol of a diisocyanate with two mol of an amino diol to form the zeroth generation of the dendritic polyurethane. The temperature in the reaction should be as low as possible, preferably in the range from -10 to 30°C. The urethane formation reaction is virtually completely suppressed in this temperature range and the NCO groups of the isocyanate react exclusively with the amino group of the amino diol. In the next reaction step, the free hydroxyl groups of the amino diol which has been added react selectively at elevated temperature, preferably in the range from 30 to 80°C, with the more reactive NCO group of the isocyanate added. The resulting dendritic polyurethane of the first generation has as functional end groups the less reactive NCO groups of the isocyanate added. These are in turn reacted, as in the preparation of the zeroth generation of the dendritic polyurethane, at low temperature with the amino diol, and so forth. The reaction can be carried out in bulk or in solvents or in the presence of a urethane-formation catalyst. Between the

reaction steps, removal of excess monomers and/or a purification step can be carried out if necessary.

In this way it is possible to produce dendritic polyurethanes which double their functionality in each generation.

Three- and higher-functional isocyanates and compounds having four or more functional groups which are reactive toward isocyanates can also be reacted in an analogous manner.

To prepare the highly branched polyurethanes, the preferred procedure is to initially react one mol of a diisocyanate with one mol of a compound containing at least two groups which are reactive toward isocyanate groups and have differing reactivity, preferably an amino diol as described above, to form a compound which contains both free isocyanate groups and free isocyanate-reactive groups, preferably hydroxyl groups. Heating and/or addition of catalyst enables this molecule to react intermolecularly to give a highly branched polyurethane. The reaction can, if necessary, be terminated by addition of a monofunctional compound or by further addition of one of the two reactants. However, the reaction can also be continued until the initiator molecule has reacted completely to give very high molecular weight structures.

In a further preferred embodiment of the process of the invention, the preparation of the highly branched polyurethanes can also be carried out by first allowing one mol of diisocyanate to react with two mol of dialkanolamine and then adding one mol of diisocyanate having NCO groups of differing reactivity to this reaction product, namely a tetrafunctional compound having uniform reactivity. This reaction likewise gives a highly branched polyurethane.

If necessary, the functional groups of the dendritic or highly branched polyurethanes can be modified or made inert. Thus, NCO-terminated polymers can be reacted completely or partially with, for example, fatty alcohols, fatty amines or monoalcohols containing acrylate groups, e.g. hydroxyethyl acrylate or hydroxyethyl methacrylate. Hydroxyl-terminated polymers can, for example, be made inert by reaction with monocarboxylic acids, for example fatty acids, or monoisocyanates and/or be functionalized by means of acrylic acids. The addition of alkylene oxides such as ethylene oxide, propylene oxide and/or butylene oxide enables the chains to be extended.

Water-soluble dendritic or highly branched structures can also be obtained by addition of ionic compounds onto the NCO groups or onto the groups which are reactive toward NCO groups.

The reaction can in each case be carried out in the absence of solvents, but is preferably carried out in solution. Suitable solvents are all compounds which are liquid at the reaction temperature and are inert toward the monomers and the end products.

The dendritic and highly branched polyurethanes of the invention are used, for example, as crosslinkers for polyurethane systems or as building blocks for other polyaddition or polycondensation polymers. Further possible uses are as phase compatibilizers, rheological auxiliaries, thixotropes, nucleating agents or as catalyst supports or carriers for active compounds.

The process of the present invention makes it possible to prepare dendritic and highly branched polyurethanes from readily available polyurethane raw materials in a simple way, in particular without the cumbersome introduction of protective groups.

The process of the present invention is illustrated by the following examples.

Example 1 - Preparation of a dendritic polyurethane

1a) Preparation of the NCO-functional initiator molecule

1 mol of 2,4-TDI was dissolved in 500 ml of dried toluene. At a temperature of 20°C, 0.33 mol of hexanediol dissolved in 50 ml of dried tetrahydrofuran (THF) was added dropwise over a period of one hour. After the addition was complete, the reaction mixture was allowed to react further for one hour. The solid formed was filtered off with suction, washed with toluene and dried under reduced pressure. The reaction product had an NCO functionality of 2 and had the following parameters:

Yield:	80%
Melting point:	134°C
NCO content:	18.0% by weight
Molar mass:	466.5 g/mol

1b) Preparation of the first generation of the dendritic polyurethane (hydroxyl-functional)

0.2 mol of diethanolamine and 200 ml of dry THF were placed in a reaction vessel. At 20°C, 0.1 mol of the initiator molecule from Example 1a, dissolved in 400 ml of dry THF, was added dropwise over a period of one hour. After addition was complete, the mixture was stirred for another three hours and was then allowed to stand overnight. The white solid formed was filtered off with suction, washed with THF and dried at 80°C under reduced pressure. The reaction product had a hydroxyl functionality of 4 and had the following parameters:

Yield: 70%
 Melting point: 155°C
 Molar mass: 678.8 g/mol

1c) Preparation of the first generation of the dendritic polyurethane (NCO-functional)

0.4 mol of 2,4-TDI and 100 ml of dry N-methylpyrrolidone (NMP) were placed in a reaction vessel and, at 20°C, 0.1 mol of the product from Example 1b), dissolved in 500 ml of THF, was added over a period of 30 minutes. The reaction mixture was stirred until a clear solution had been obtained and the THF was then removed on a rotary evaporator. The NMP-containing residue was taken up in 100 ml of diethyl ether, triturated and the solid formed was again washed with 100 ml of diethyl ether. It was subsequently dried under reduced pressure at 80°C. The reaction product had an NCO functionality of 4 and had the following parameters:

Yield: 95%
 Softening point: 57°C
 NCO content: 12.2% by weight
 Molar mass: 1373.4 g/mol

1d) Preparation of the second generation of the dendritic polyurethane (hydroxyl-functional)

0.4 mol of diethanolamine and 300 ml of dry THF were placed in a reaction vessel and, at 20°C, 0.1 mol of the product from Example 1c), dissolved in 600 ml of THF, was added dropwise over a period of one hour. The reaction product precipitated immediately. The reaction mixture was stirred further for one hour and the supernatant THF was decanted off. The remaining product was boiled with 500 ml of hot THF and the supernatant solution was discarded. The resulting product was processed further without purification. The molar

mass of the product formed was 1794 g/mol and it had an OH functionality of 8. The yield was 95%.

1e) Preparation of the second generation of the dendritic polyurethanes (NCO-functional)

0.8 mol of 2,4-TDI, dissolved in 150 ml of THF was placed in a reaction vessel and, at 20°C, 0.5 mol of the product from Example 1d), dissolved in 50 ml of NMP, was added dropwise over a period of one hour. The mixture was allowed to react further for 3 hours at 20°C and the THF was then taken off under reduced pressure on a rotary evaporator. The NMP-containing residue was admixed with 200 ml of diethyl ether, triturated and the supernatant solution was decanted off. This procedure was subsequently repeated using 200 ml of hot toluene, the solid was filtered off with suction and was dried at 80°C under reduced pressure. The reaction product had an NCO functionality of 8 and had the following parameters:

Yield:	78%
Softening point:	75°C
NCO content:	10.5% by weight
Molar mass:	3187.3 g/mol

Example 2 - Preparation of a highly branched polyurethane (hydroxyl-functional)

One mol of IPDI was dissolved in 300 ml of dry THF and cooled to 10°C. Subsequently, at this temperature, 1 mol of diethanolamine dissolved in 100 ml of THF was added over a period of 30 minutes. After the addition was complete, the reaction mixture was stirred for 30 minutes at 10°C, then heated to 65°C and 100 ppm of dibutyltin dilaurate were added. The mixture was stirred at 65°C until, after about 90 minutes, turbidity caused by the polymer formed became visible. The reaction was then stopped by addition of 0.1 mol of diethanolamine dissolved in THF. After removal of the solvent, the resulting highly branched polyurethane had the following parameters:

Hydroxyl number: 250 mg KOH/g

GPC analysis (PMMA calibration)

Molecular weight M_w : 258000

Molecular weight M_n : 5600

**Example 3 - Preparation of a highly branched polyurethane
(hydroxyl-functional)**

1 mol of diethanolamine was dissolved in 300 ml of dry THF and cooled to 10°C. Subsequently, at this temperature, 1 mol of IPDI dissolved in 100 ml of THF was added over a period of 30 minutes. Immediately after the commencement of the addition, the solution became turbid and a suspension was formed. After the addition was complete, the reaction mixture was stirred for 30 minutes at 10°C, then heated to 65°C and 100 ppm of dibutyltin dilaurate were added. The solution subsequently became clear. The solution was stirred at 65°C until, after about 90 minutes, turbidity caused by the polymer formed became visible. The reaction was stopped by addition of 0.1 mol of diethanolamine dissolved in THF. After removal of the solvent, the highly branched polyurethane formed had the following parameters:

Hydroxyl number: 280 mg KOH/g

GPC analysis (PMMA calibration)

Molecular weight M_w : 147000

Molecular weight M_n : 5300

**Example 4 - Preparation of a highly branched polyurethane
(hydroxyl-functional)**

1 mol of 2,4-TDI was dissolved in 300 ml of dry THF and cooled to 0°C. Subsequently, at this temperature, 1 mol of ethanolpropanolamine dissolved in 100 ml of THF was added over a period of 30 minutes. After the addition was complete, the reaction mixture was warmed to 23°C and stirred at this temperature for 30 minutes. The reaction was then stopped by addition of 0.1 mol of ethanolpropanolamine dissolved in THF. After removal of the solvent, the highly branched polyurethane formed had the following parameters:

Hydroxyl number: 290 mg KOH/g

GPC analysis (PMMA calibration)

Molecular weight M_w : 8600

Molecular weight M_n : 3600

**Example 5 - Preparation of a highly branched polyurethane
(NCO-functional)**

1 mol of glycerol was dissolved in 300 ml of dry DMF and the solution was cooled to -10°C. Subsequently, at this temperature, 2 mol of 2,4-TDI dissolved in 300 ml of DMF were added over a period of 30 minutes. After the addition was complete, the reaction mixture was warmed to 23°C and stirred at this temperature for 60 minutes. The reaction was then stopped by addition of 0.1 mol of 2,4-TDI dissolved in DMF. After removal of the solvent, the highly branched polyurethane formed had the following parameters:

NCO content: 13.4% by weight

GPC analysis (PMMA calibration)

Molecular weight M_w : 7300

Molecular weight M_n : 2600

1 Abstract

In a process for preparing dendritic or highly branched polyurethanes by reacting diisocyanates and/or polyisocyanates with compounds containing at least two groups which are reactive toward isocyanates, at least one of the reactants contains functional groups having a different reactivity compared to the other reactant and the reaction conditions are selected so that only certain reactive groups react with one another in each reaction step.